

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710199490.2

[51] Int. Cl.

C07C 43/04 (2006.01)

C07C 41/09 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 6 月 18 日

[11] 公开号 CN 101200411A

[22] 申请日 2007. 12. 13

[21] 申请号 200710199490.2

[30] 优先权

[32] 2006. 12. 13 [33] EP [31] 06025797.9

[71] 申请人 卡萨尔化学股份有限公司

地址 瑞士卢加诺 - 贝索

[72] 发明人 克里斯蒂娜·费里尼

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 王 旭

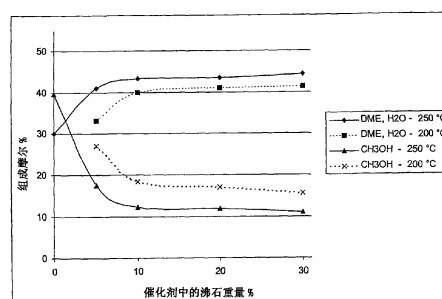
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 9 页

[54] 发明名称

用于生产二甲醚的方法和催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种用于生产 DME 的方法，所述方法的特征在于以下步骤：在 160℃ 至 280℃ 范围内的温度下，在催化剂的存在下，使甲醇在汽相中脱水，所述催化剂包含作为活性组分的硅磷酸铝 (SAPO) 分子筛，所述硅磷酸铝 (SAPO) 分子筛具有的最小中值酸度是对于每克干燥筛为 0.5 - 1mmol。 本发明还涉及所述催化剂及其制备和再生的方法。



1. 用于生产 DME 的方法，所述方法的特征在于这样的步骤：在 160℃至 280℃范围内的温度下，在催化剂的存在下使甲醇在汽相中脱水，所述催化剂包含作为活性组分的硅磷酸铝(SAPO)分子筛，所述硅磷酸铝(SAPO)分子筛具有的最小中值酸度是对于每克干燥筛为 0.5-1 mmol。

2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，所述 SAPO 分子筛以 2-30 重量%、优选 10-30 重量%的比率与基体混合，所述基体选自由活化氧化铝、二氧化硅、硅酸铝、二氧化硅-氧化铝和天然高岭土组成的组中。

3. 按照权利要求 1 或权利要求 2 的方法，其特征在于，所述脱水步骤在 160℃至 250℃，而且优选在 180℃至 220℃范围内的温度进行。

4. 按照前述权利要求中任一项的方法，其特征在于，所述甲醇原料是最小甲醇含量为 99.8%的商业甲醇的蒸汽流；或包含作为主要组分的甲醇的蒸汽流，优选为甲醇和蒸汽的混合物。

5. 按照前述权利要求中任一项的方法，其特征在于，所述 SAPO 分子筛为 SAPO-34 分子筛。

6. 按照前述权利要求中任一项的方法，其特征在于，所述脱水步骤是在具有所述催化剂的固定床或流化床的反应器中进行的。

7. 按照权利要求 6 的方法，其特征在于，所述反应器的工作压力在大气压至 20 巴、优选 5 至 15 巴的范围内。

8. 按照权利要求 4 至 7 中任一项的方法，其特征在于，所述甲醇流具有在 1 至 5、优选 1.5 至 3.5 范围内的空速，所述空速表示为供给至每升催化剂体积的液体甲醇的升数。

9. 按照权利要求 4 至 8 中任一项的方法，其特征在于，所述甲醇流具有的线速度在 1 至 5 cm/秒、优选 1.5 至 3.5 cm/秒的范围内。

10. 用于将甲醇转化为 DME 的催化剂，其特征在于，所述催化剂包含作为活性组分的硅磷酸铝(SAPO)分子筛，所述硅磷酸铝(SAPO)分子筛具有的中值酸度是对于每克干燥筛为 0.5-1 mmol。

11. 按照权利要求 10 的催化剂，其特征在于，所述 SAPO 分子筛与基

体相混合。

12. 按照权利要求 11 的催化剂, 其特征在于, 它包含 70-98 重量%的所述基体和 2-30 重量%的所述 SAPO 分子筛, 优选地, 包含 90-98 重量%的所述基体材料和 2-10 重量%的所述 SAPO 分子筛。

13. 按照权利要求 11 或 12 的催化剂, 其特征在于, 所述基体的材料选自包含活化氧化铝、二氧化硅、硅酸铝、二氧化硅-氧化铝和天然高岭土的组中。

14. 按照权利要求 13 的催化剂, 其特征在于, 所述基体材料是具有至少 50 重量%的假勃姆石和表面积超过 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活化氧化铝。

15. 按照前述权利要求 10 至 14 中任一项的催化剂, 其特征在于, 所述催化剂是直径为 1-6 mm 并且长度为 1-5 mm 的粒料或挤出物的形式。

16. 按照前述权利要求 10 至 14 中任一项的催化剂, 其特征在于, 所述催化剂是中值直径为 0.05 至 0.08 mm 的微球形式。

17. SAPO 分子筛, 其特征在于, 所述 SAPO 分子筛具有的中值酸度是对于每克干燥筛为 0.5-1 mmol。

18. 按照权利要求 17 的 SAPO 分子筛, 其特征在于, 它是 SAPO-34 分子筛。

19. 用于制备按照权利要求 10 至 16 中任一项的催化剂的方法, 所述方法包括下列步骤:

- 制备含有作为试剂的 Al 源、二氧化硅溶胶、磷酸和模板剂的混合物,
- 将所述混合物水热处理至 190-200°C 的温度, 以得到 SAPO 分子筛悬浮液,
- 从所述悬浮液回收所述 SAPO 分子筛并且干燥它,
- 将所述干燥的 SAPO 分子筛与基体混合, 以得到膏状物,
- 处理所述膏状物, 以得到粒料、挤出物或微球形式的固体粒子,
- 在高达 500-600°C 的温度下煅烧所述固体粒子, 以得到所述催化剂。

20. 按照权利要求 19 的方法, 其中所述 Al 源为氧化铝或硝酸铝。

21. 按照权利要求 19 或权利要求 20 的方法, 其中所述模板剂为 TEAOH。

22. 按照权利要求 21 的方法, 其中在所述混合物的制备中, 首先将

TEAOH 与磷酸水溶液混合, 以得到水溶液形式的磷酸四乙基铵(TEAP), 然后将铝源和二氧化硅溶胶加入至后一种溶液中。

23. 按照权利要求 22 的方法, 其中根据 P、Al 和 Si 的氧化物表示的并且使用作为模板剂的 TEOH 的最终混合物中的所述试剂的摩尔比率为: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{TEAOH}:\text{H}_2\text{O}=1:(1.0-1.4):(0.2-0.4):(1.0-1.15):(110-130)$ 。

24. 按照权利要求 19 至 22 中任一项的方法, 其中全部的所述试剂的 Na 含量都为低于 0.01%。

25. 按照权利要求 19 至 24 中任一项的方法, 其中所述煅烧在环境温度开始, 并且在 4-10 小时内将所述温度逐步升高到高达 600°C, 并且在 600°C 保持另外的 4-8 小时。

26. 按照权利要求 19 至 24 中任一项的方法, 其中所述煅烧是在高达 500°C 的温度的惰性气体中进行的。

27. 按照权利要求 26 的方法, 其中所述惰性气体为氩气或氮气。

28. 用于在按照权利要求 10 至 16 中任一项的所述催化剂在按照权利要求 1-9 中任一项的方法中使用每一个周期以后, 使所述催化剂再生催化活性的方法, 所述再生方法包括以下步骤: 在最高为 500°C 的温度下, 使所述催化剂穿过选自氮气、氩气、氢气、空气、蒸汽和它们的混合物中的至少一种再生剂流, 历时 6 至 12 小时。

29. 按照权利要求 28 的方法, 所述方法包括使所述催化剂通过氮气流, 然后通过空气或空气/蒸汽的流的步骤。

用于生产二甲醚的方法和催化剂

技术领域

在其最概括方面来说，本发明涉及一种从甲醇生产二甲醚(DME)的方法。

具体而言，本发明涉及一种使用基于硅磷酸铝(SAPO)分子筛的催化剂、从甲醇生产 DME 的方法。

本发明进一步涉及一种适合用于从甲醇生产 DME 的基于硅磷酸铝分子筛的催化剂以及该催化剂的制备和再生方法。

背景技术

DME 是一种已知多年的化学物质，并且它用于许多应用。

具体而言，燃料级 DME(88.9%)被用作多用途燃料。DME 具有变成广泛地用作加热和烹饪家用燃料(瓶装的)、发电燃料、清洁柴油机燃料替代物、化学原料，以及用于燃料电池汽车的潜能。

作为化学原料，DME 被用于燃料添加剂的制造，并且在烯烃生产中用作优选的原料。

高纯 DME(99.9%)适合于气溶胶的生产，所述气溶胶被用作制备除臭剂、发胶、药物产品、杀虫剂和漆罐的推进剂，以及适合于其它的应用，即用作冷却装置中的制冷剂 and 用作塑料泡沫中的发泡剂。

DME 作为燃料的特性比甲醇作为燃料的特性更引人注意，因为它是有毒的气体，并且由于水的损耗，因此它具有更高的热值(LHV_{DME}: 6900 千卡/kg, LHV_{CH₃OH}: 4800 千卡/kg)。

DME 在物理上与液化石油气(LPG)相似，因而它可以利用 LPG 处理中的大量经验。在只有小的变更的情况下，DME 可以使用常规 LPG 油罐车运送，并且可以在接收位置使用与 LPG 类型相同的常规卸载和储存装置储存。表 1 显示了 DME 与丙烷和丁烷的性质相比的性质，所述丙烷和丁

烷是 LPG 的主要组分。

表 1 DME、丙烷和丁烷的性质

性质	DME	丙烷	丁烷
沸点℃	-25	-42	-0.5
蒸汽压@ 20℃	5	8	2
液体密度@ 20℃ kg/m ³	670	500	610
气体比重	1.6	1.5	2.0
LHV 千卡/kg	6900	11'100	11'000
在 1 巴的点火温度, °C	235-350	470	365
在空气中的自然极限, 体积%	3.4 - 17	2.1- 9.4	1.9 – 8.4

在适当的条件下, 还可以将 DME 引入到甲烷管线网络中。

一直到约 10 年以前, 含氯氟烃(CFC)被用于所有的气溶胶和制冷剂应用, 因为它们保持化学惰性, 因而安全。

归因于温室效应和臭氧层破坏, 特别是南极臭氧洞引起的全球变暖的危险已经迫使有必要展开深入的研究, 以确定这些现象的起因。该结果简要地概括于表 2 中。

表 2: 造成温室效应和臭氧层损耗的主要污染物。

产物	CO ₂	CH ₄	CFC
与 CO ₂ 相比的辐射活动的潜能	1	32	1500
半衰期(年)	50-200	10	60-400
在 20 年中对全球变暖的影响	1	63	7000

表 2 显示的是, CFC 确实与臭氧损耗和温室效应相关联。对于后者方面, 更危险的化学物质是二氧化碳和甲烷。

根据国际法规和协定, 已经建议的是, 减少 CO₂ 和 CH₄ 的排放, 并且从 2000 年开始禁止 CFC 的生产和使用。在工业化国家中, CFC 从 80 年代就被禁止。

由于挥发性有机物质对于气溶胶、制冷剂和塑料泡沫的制造是必要的,

因此通过工业开发了 CFC 的替代物。到目前为止，CFC 的最佳替代物是低分子量链烷烃(丙烷、丁烷和戊烷)和 DME。

然而，如果与链烷烃相比较，DME 则具有下列益处：

- 热值低两倍
- 它在空气中的爆炸下限更高
- 它在有机溶剂和水中可溶
- 它可以以高于 99.9%的高纯度合成
- 它是无色和无味的气体
- 它的毒性非常低
- 它是环境友好的，因为它对臭氧层无害，并且不影响温室效应

由于这些益处，DME 被认为是气溶胶中 CFC 的最佳替代物。

至于它的生产，可以容易地通过通常的醚合成途径制备 DME。对于工业生产，DME 可以在液相和汽相中通过甲醇的酸催化脱水进行最经济的生产。

在液相中，催化剂是强无机酸，例如硫酸和磷酸。在汽相中，使用固体酸催化剂，例如氧化铝、二氧化硅-氧化铝、活性氧化铝、用磷酸处理的硅藻土、粘土、硫酸盐、酸性树脂和分子筛(天然的或合成的)。必要温度高于 270℃。(美国专利 4,590,320)。

液相技术需要高压，并且催化剂的定量分离困难，因而总是存在醚水解成甲醇的危险，所述甲醇通过皮肤的吸收是有毒的，并且可以导致严重的眼睛损害。此外，甲醇在用于化妆品、身体护理喷雾或药物产品的气溶胶中存在的最大限度为 10 ppm。

可以在约 300℃的温度下，以在商业上可接受的转化率进行汽相法。对于工业应用，用于 DME 合成的方法基于处于 300℃的氧化铝或硅酸铝催化剂。

然而，由于热力学限制，在此温度下未转化的甲醇的量高于 15%。

DME 还是在具有酸性部位的分子筛催化剂之上甲醇至烃的转化中的主要产物(例如参见 G.H. Hutchings, R. Hunter, Catal. Today, 第 6 卷, 279 (1990))。然而，这些分子筛具有强酸性部位(布朗斯台德酸性部位)，而所述强酸性部位可以在低至 250℃的温度下催化非挥发性烃的形成，这成为

了甲醇在酸性脱水催化剂上开始转化成烃的限制(参见 H. Schulz, W. Boehrigeren 和 S. Zhao, Proceedings of the 9th Int. Molecular sieve Conf., 第 2 卷, 567 (1993))。

结果, 使用已知的分子筛酸性脱水催化剂, 在反应产物中存在于环境不可接受或非常有毒的烃, 例如甲烷或苯。此外, 为了得到高于 99.99% 的非常高纯度的 DME, 以及约几十个百万分之一(ppm)的甲醇和烃水平, 需要复杂而昂贵的分离和提纯体系, 这可能包括多至四个蒸馏塔以及相关的装备, 例如泵、再沸器、冷凝器和回流泵。在一些情况下, 还需要化学处理的阶段(phase)。

对于该合成, 副产物的存在、未转化的甲醇的分离和循环降低了设备生产能力, 并且增加了效用的单位消耗量(utilities specific consumption), 因而增加了 DME 的生产成本。

因此, 常规酸性脱水催化剂的一个缺点在于, 由于它们的强酸性, 它们同时催化副反应, 从而导致了不必要的高含量的副产物。

已知酸性脱水催化剂的另一个缺点是它们的寿命短, 原因是由聚合产物和/或碳(不饱和烃)组成的焦炭的沉积造成了迅速失活。催化剂的失活是一个加速过程, 所述过程迅速涉及催化剂的再生或置换。

此外, 使用已知的酸性脱水催化剂, 只能够紧密地接近处于约 300°C 的温度的平衡, 因而不能避免烃的形成。在热力学上, 在越低的温度下, 平衡转化率越高并且选择性趋向于得到改善。

对以上酸性脱水催化剂, 已经通过改变孔结构和/或通过使其它元素的原子形成结构的一部分的特别处理、或通过用碱洗涤、或通过离子交换, 在改善性质上进行了众多的尝试。然而, 迄今为止, 这些努力还没有非常成功。事实上发现, 一些交换布朗斯台德部位的阳离子虽然延迟了失活的速率并且稳定了分子筛, 但是也降低了它的活性(参见例如: Applied Catalysis A, 276 (2004) 251-255; Fuel Processing technology, 83 (2003) 203-218; Microporous and Mesoporous Materials, 29 (1999) 3-48; US6936566; US6514899; 和 Catalysis communications 6 (2005) 147-152)。

发明内容

本发明下面的技术问题在于，提供了一种使用脱水酸性催化剂从甲醇生产 DME 的方法，所述方法克服了关于现有技术所提及的缺点。

根据本发明，此问题通过特征在于以下步骤的生产 DME 的方法得以解决：在处于 160℃ 至 280℃ 范围内的温度下，在催化剂的存在下使甲醇在汽相中脱水，所述催化剂包含作为活性组分的硅磷酸铝(SAPO)分子筛，所述硅磷酸铝(SAPO)分子筛的最小中值酸度是对于每克干燥筛为 0.5-1 mmol。

在根据本发明的方法中，甲醇原料可以是基本上由甲醇组成的蒸汽流，例如最小甲醇含量为 99.8% 的商业甲醇；或包含作为主要组分的甲醇的蒸汽流，例如甲醇和蒸汽的混合物。在甲醇和蒸汽的混合物的情况下，蒸汽含量应当优选不超过 15 重量%。

优选地，在根据本发明的方法中，以上脱水步骤在 160℃ 至 250℃，而且优选 180℃ 至 220℃ 范围内的温度下进行。

相对于现有技术，本发明方法获得了相当可观的益处，因为在甲醇至 DME 的转化中没有形成芳族烃，并且形成的甲烷的量非常低，绝不超过所形成烃的总量的 5%。

此外，使用包含具有如上规定的酸度的 SAPO 分子筛的催化剂，就可以在最佳的条件下，特别是在比现有技术方法的温度更低的温度下进行该方法。结果，甲醇转化至 DME 的选择性非常高，特别是，通过根据本发明的方法，可以得到接近于 100% 的对于 DME 的选择性，以及接近热力学平衡 90% 以上的甲醇的转化率。

具体而言，为了维持催化剂的高选择性，温度应当不超过 280℃，而且在 160℃ 时，催化剂已活化。

此外，在根据本发明的方法中，要循环的甲醇(未转化的甲醇)的量低于 15%，这使设备生产率增加大于 50%，并且使效用单位消耗量减少约 25%。如果甲醇含有高达 15% 的水，则基本上没有更改催化剂的性能。

本发明还涉及一种用于甲醇至 DME 的转化的催化剂，所述催化剂包含作为活性组分的硅磷酸铝(SAPO)分子筛，所述硅磷酸铝 (SAPO) 分子筛具有的最小中值酸度是对于每克干燥筛为 0.5-1 mmol。

优选地，该 SAPO 分子筛为 SAPO-34 分子筛。

根据本发明，以上催化剂的分子筛是通过将这样获得的悬浮液进行水热处理而得到的：使用以下试剂之间的适当摩尔比，依次通过将 Al 源诸如水合氧化铝或硝酸铝与二氧化硅溶胶和磷酸混合，并且与模板剂诸如脂族胺或季铵盐混合。

术语“模板剂(templates)”典型地是指用于在分子筛组合物之内形成通道或隧道-式结构(又称为微孔结构)的结构导向剂。然而对于要用作催化剂组合物的 SAPO 材料，必须去除模板，以打开该通道或隧道-式结构。

优选地，在根据 P、Al 和 Si 的氧化物表示并且使用 TEAOH(氢氧化四乙基铵)作为模板剂的最终混合物中，以上试剂的合适摩尔比为如下： $P_2O_5:Al_2O_3:SiO_2:TEAOH:H_2O=1:(1.0-1.4):(0.2-0.4):(1.0-1.15):(110-130)$ 。

优选地，全部的所述试剂具有非常低的 Na 含量(< 0.01%)。

根据本发明的一个方面，首先将模板剂 TEAOH 与磷酸水溶液混合，以得到水溶液形式的磷酸四乙基铵(TEAP)，然后将水合氧化铝和二氧化硅溶胶加入至后来的溶液中。

为了得到根据本发明的催化剂，将如上典型地以悬浮液形式得到的分子筛以常规方法(例如通过过滤或离心)由所述悬浮液回收，干燥并且混合或插入到既作为稀释剂又在分子筛微晶之间作为连续粘合相的基体材料中，以形成膏状物。然后处理该膏状物形成通过挤出、压缩技术或雾化形成挤出物、粒料或微球的固体粒子，并且对这些固体粒子进行煅烧处理。

优选地，该混合物含有 70-98 重量%的基体材料和 2-30 重量%的分子筛，最优选地，90-98 重量%的基体材料和 2-10 重量%的分子筛。

不影响分子筛的催化性质的合适的基体材料为活化氧化铝、二氧化硅、硅酸铝、二氧化硅-氧化铝和天然高岭土。优选地，所述基体材料具有高的表面积以及反应性表面基团所赋予的良好的粘合性质。

优选的基体材料由具有至少 50 重量%的假勃姆石和表面积超过 100 m^2/g 的活化氧化铝组成。

根据本发明的一个方面，在最高 600℃ 的温度下进行分子筛和基体材料的混合物的煅烧。优选地，在环境温度开始所述煅烧，并且逐渐在 4-10 小时内将温度升高至 600℃，并且在 600℃ 保持另外的 4-8 小时。

根据本发明的一个优选方面，所述煅烧在最高 500℃、惰性气体诸如

氩气或氮气的存在下进行。

这样，令人惊奇地发现的是，煅烧程序被缩短，并且可以在更低的温度下得以实现，而且同时，惰性气体起着一种汽提剂的作用，使得模板以基本上完全的方式被移除。此外，如此得到的催化剂在被用于甲醇至 DME 的转化过程中显示了更高的抵抗性和寿命。

根据本发明的另一个方面，该催化剂为直径为 1-6 mm 并且长度为 1-5 mm 的粒料或挤出物形式。

根据本发明的又一个方面，所述催化剂是中值粒径为 0.05 至 0.08 mm 的微球形式。

根据本发明，可以在具有所述催化剂的固定床或流化床的反应器中进行将甲醇转化至 DME 的方法。该反应器可以与直接接触成形催化剂的冷却表面等温，或可以与多个催化床和所述床之间的中间冷却隔热。

优选地，反应器中的工作压力在大气压至 20 巴、优选 5 至 15 巴的范围内，并且甲醇流具有在 1 至 5、优选 1.5 至 3.5 的范围内的空速，所述空速表达为供给至每升催化剂体积的液体甲醇的升数。

为了经济原因，如此选择工作压力，使得通过使用 28℃ 的工业循环水的可以将 DME 冷凝在分馏塔出口。

在本发明的一个实施方案中，在所选择的以满足以上条件的反应压力下，将反应产物以蒸汽流形式供给至分馏塔。因此，得到了效用和节能，因为不再需要压缩蒸汽进行分离和使供给至反应产物分离部的原料蒸发。

由于催化剂的性能不受原料中存在的水的影响，因此从经济的观点考虑，用于反应产物中残余的甲醇的回收塔可以在便利的条件下工作，实际上，甲醇可以在高达 15% 的水含量的情况下循环。

反应产物分离单元具有两个串联连接的蒸馏塔，尽管所述蒸馏塔具有非常灵活的操作参数，但是可以将分别为 DME 和循环甲醇的有用产物作为侧流从两个塔非常纯地收回，并且分别在塔的顶部和底部得到副产物和水。

对于燃料和分别对于气溶胶级产物，DME 的反应部分下游的分离和纯化尽管可以遵循彼此连接的工序，但是可以遵循两个分开的工序。

本发明还涉及一种在根据本发明用于将甲醇转化成 DME 的方法中使

用上述催化剂每一周期以后，再生所述催化剂的催化活性的方法，所述再生方法包括以下步骤：在最高为 500℃ 的温度下，使催化剂穿过选自氮气、氩气、氢气、空气、蒸汽和它们的混合物中的至少一种再生剂流，历时 6 至 12 小时。

从以下提供的实施例，根据用于从甲醇生产 DME 的本发明的方法和催化剂的进一步的特性和益处将更明显，所述实施例以说明性而非限制性的目的给出。

附图说明

图 1 显示了 a) 根据本发明的催化剂的 SAPO-34 分子筛的热重量分析 (TGA)，它与 b) 不适于用作 DME 合成用催化剂的 SAPO-34 的热重量分析进行了比较。

图 2 显示了包含在本发明催化剂中的分子筛对 DME 生产收率的影响。

图 3 显示了温度对使用根据本发明的催化剂的 DME 收率和甲醇转化率的影响。

图 4 显示了实施根据本发明的方法的 DME 合成设备的流程图，并且给出了围绕主要装置的物料平衡。

图 5 显示了根据本发明所合成的 SAPO-34 分子筛在空气中的热重量分析。

图 6 显示了根据本发明所合成的 SAPO-34 分子筛在氩气中的热重量分析。

图 7 显示了所合成的 SAPO-34 分子筛分别在空气和在氩气中的图 5 和 6 的热重量分析的叠加。

图 8 显示了使用根据本发明的催化剂在六天期间的寿命实验的结果，并且给出了甲醇转化率。

图 9 显示了在空气、干燥氩气和饱和氩气中的寿命实验中所使用的 SAPO-34 分子筛的热重量分析。

具体实施方式

实施例 1

制备摩尔组成为 $1.63 \text{ Al}_2\text{O}_3:0.33 \text{ SiO}_2:1.0 \text{ P}_2\text{O}_5:1.65 \text{ TEAOH}:129 \text{ H}_2\text{O}$ (TEAOH 为氢氧化四乙基铵)的初始反应混合物。此操作是这样进行的:在 $20\text{-}30^\circ\text{C}$ 和常压下,在 5000 升的高压釜中,在连续搅拌下,将 210 kg 的水合氧化铝 $63\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ 与 52 kg 的二氧化硅溶胶(30 重量%,氨稳定的)混合,并且加入 1143 kg 磷酸四乙基铵水溶液,所述磷酸四乙基铵水溶液由 183 kg 的正磷酸 84%和 960 kg 的氢氧化四乙基铵(20%)得到。为了在最终的反应混合物中得到规定的水浓度,随后加入水量。在此相中使用的总的软化水为 890 kg。凝胶形成的持续时间和熟化期为约 14 小时。

初始凝胶悬浮液必须具有 6.2-6.5 的 pH 值。

在此凝胶形成时期以后,通过在 $190\text{-}195^\circ\text{C}$ 的水热处理的合成是通过这样进行的:在结晶温度加热该高压釜在约 2 小时,并且维持此温度 12 小时。在结晶反应的过程中,磷原子进入到分子筛框架中,并且释放相应的游离氢氧化四乙基铵。随后反应混合物的 pH 升高至 8.0-8.9,此处结晶过程几乎停止。为了补偿此效应,进行逐步的 pH 校正。

第一结晶之后是在室温冷却高压釜,使用含有 10 kg 二氧化硅溶胶、30 kg 正磷酸、42 kg 水合氧化铝和 325 kg 软化水的悬浮液进行第一次 pH 校正,在两小时内将高压釜再加热至 $190\text{-}195^\circ\text{C}$ 的结晶温度,以及进行 12 小时的第二结晶步骤。用预先稀释至 15%的 130 kg 的磷酸进行第二和第三 pH 校正步骤。以与已经描述的相同的方式进行结晶步骤。因此全部的结晶相持续时间为约 72 小时。

最终浆液组成如下: $1.36 \text{ Al}_2\text{O}_3:0.27 \text{ SiO}_2:1.0 \text{ P}_2\text{O}_5:1.14 \text{ TEAOH}:118 \text{ H}_2\text{O}$ 。以通过在 900 rpm 的离心机中离心 8-10 小时而分离,并且被排放到洗涤容器中的水悬浮液形式,获得 SAPO-34。用 1600 kg 的软化水进行两次洗涤。在每次洗涤之后在相同的离心机中进行分离。得到 650 kg 含有 315 kg 水的膏状物。

在蒸汽加热的干燥器中将该材料干燥 16 小时。TGA 显示,如此合成的 SAPO-34 在它的孔中截留含有 19%的 TEAOH。为了得到最终的催化剂组合物,将 335 kg 的 SAPO-34 与 1250 kg 的水合氧化铝混合,并且与 660 kg 的硝酸(10%)捏合。在装备有自动切割和收集装置的挤出机中将产生的粘稠的膏状物挤出。

在 100-110℃，在空气中将挤出的催化剂干燥 6 小时。

在高达 600℃的空气中煅烧挤出物 14 小时得到最终的催化剂(finite catalyst)。得到约 1000 kg 的最终的催化剂。

如此合成的分子筛的特征通过三种分析进行表征：

- 相纯度：X 射线衍射光谱：结晶度大于 90%。
- 热分析：煅烧时的重量损失为 21-23%，并且峰与图 1a 中类似。
- SEM 分析：具有不大于 2 μm 的微晶的立方晶体。

最终的催化剂具有下列特征：

- 形状和尺寸：圆柱形挤出物 2×4 mm
- 体积密度：0.6-0.7
- 机械阻力(裂开时)：分钟 3 kgf/cm²

图 1 还显示了如此合成的 SAPO-34 分子筛的中值酸度特性(参见 a))，以及作为比较，显示了具有更高的酸度并且不适于用作 DME 合成用催化剂的 SAPO-34 的热重量分析(参见 b))。越弱的酸性部位在越低的温度产生最多。在约 250-300℃的峰显示中值酸度，而在约 430-480℃的峰显示强酸度。

用于甲醇至 DME 的转化的催化性能如下：

- 活性：高于 40%的甲醇转化率(175℃，1 大气压，2h⁻¹)
- 选择性：高于 99.8%的二甲醚

实施例 2

通过以下方法得到摩尔组成为 1.32 Al₂O₃:0.4 SiO₂:1.0 P₂O₅:1 TEAOH 的初始反应混合物：在搅拌下，将 45 g 的三羟铝石类的活化氧化铝在水中的悬浮液(60%)进料到在 500 g 水中含有 28.4 g TEAOH 的 TEAOH 溶液中，然后加入 16 g 具有 30 重量%SiO₂ 的铵稳定的二氧化硅溶胶和 56 g 浓度为 70 重量%的磷酸。

在均化以后，将反应混合物装入到不锈钢高压釜中，并且在 195℃加热 100 小时。

将反应高压釜在室温冷却，将分子筛产物过滤、用软化水洗涤，在 105℃干燥 4 小时，并且最后在 575℃煅烧 4 小时。如此得到的分子筛显示了

中值酸度为 1 mmol/g 分子筛，并且苯不易进入它的孔。

将煅烧分子筛与在氧化铝中分子筛的重量浓度不同即 10%、20%和 30%的水合氧化铝混合，并且挤出成具有 3 mm 直径和 3-6 mm 高度的圆柱体。将该挤出物在 105℃干燥 4 小时，然后在 550℃煅烧 2 小时。

将 50 g 的所述催化剂填充到管式反应器中。将 100 g 的 99.9%的甲醇供给至反应器，并且在 200 和 250℃和 8 巴下流过催化剂。在图 2 中给出了得到的结果，并且与使用没有分子筛相的氧化铝催化剂得到的结果比较。如图 2 的图所显示的，由于催化剂中分子筛的存在，在 250℃，甲醇转化率从 60%(摩尔基准)增加至 80%。在 200℃，氧化铝显示了非常低的催化活性，而具有分子筛组分的催化剂显示了高于 80%的转化率(残余甲醇 16-18%)。根据以下反应，仅有的反应产物是 DME 和水：



在实施例 2 的操作条件下，没有形成副产物。

实施例 3

根据实施例 2 的过程，制备根据本发明的 SAPO-34 分子筛含量为 15% 的催化剂。除在宽的范围变化温度以外，在如实施例 2 中给出的条件下测试此催化剂。在图 3 中显示了得到的结果，以及与其比较的用活化氧化铝得到的结果和反应<1>的热力学数据。已经证实的是，在根据本发明的分子筛基催化剂的存在下，在 220℃开始，实际上达到了最大可能转化率，从而接近了高于 95%的热力学平衡，而在 250℃时甲醇在氧化铝上的转化率仅为约 60%。

通过使用根据本发明的此催化剂，就不必在高于 250℃的温度下进行操作，如果与温度必需超过 300℃的氧化铝或水合硅酸铝基催化剂相比，则这是一个改进，并且具有另外的益处是在更低的温度下不形成烃副产物的。

实施例 4

在 270℃和 8 巴下，在根据实施例 2 的 50 g 催化剂之上供给 86.2 g 的 99.9%甲醇和 15.8 g 含有 12%水的循环甲醇。

得到 86.1%的甲醇转化率，但是反应产物还含有 0.2 重量%的具有如表 3 中给出的组成的烃。没有形成具有超过 5 个碳原子的化合物，因而在产物混合物中没有芳族烃。烃副产物中的甲烷含量仅为 2.28 重量%，当该甲烷含量被作为相对于蒸馏前的 DME 的比率时，等于 0.005%，即 50 ppm。

表 3 烃馏分的组成

组分	重量%
甲烷	0.92
氢	2.28
乙烷	22.37
丙烷	3.76
丙烯	62.25
丁烷	8.24
异戊烷	0.18

具体而言，该过程流程图显示于图 4 中，图 4 还给出了相对于供给至反应器的 100 kg 的 100%甲醇的物料平衡。

从图 4 可见，将通过流 a 送往反应器 R 01 的甲醇原料与来自流 b 的循环甲醇(也含有水)混合，并且使产生的流进入反应器 R 01 中，以将甲醇转化为 DME。反应器 R 01 在 8 巴和 260℃工作。反应产物以如流 d 表示的比例离开反应器 R 01，然后，直接输送至塔 C 02 的第 10 块塔板，塔 02 具有总共 23 个理论级(TS)。从第 18 块塔板排出的由 61.5 kg 的无水 DME 组成的测流，所述无水 DME 包含作为杂质的 100 ppm 的烃 C₃-C₄ 和 10 ppm 的甲醇。因而产物具有 99.999%的纯度。在流 g 给出的浓度的情况下，塔 C 02 的塔顶产物由 0.1 份的 C₁-C₂ 烃和氢组成，来自塔 C 02 的塔底流由 40.4 kg 的甲醇-水和 C₃-C₅ 烃组成。将所述混合物供给至塔 C 03，所述塔 C 03 在大气压力下工作，并且具有总共 18 个 TS。对该塔的进料是在第 10 块塔板，从第 6 块塔板作为侧流排出 15.8 kg(流 b)。流 b 是甲醇浓度为 88 重量%的甲醇和水的混合物，并且不含有烃。将所述流循环至用于合成 DME

的反应器 R 01。塔 C 03 的塔顶产物由 0.1 kg 的 C₃-C₄ 烃的有机馏分组成，而塔底流是非常纯的水，所述水可以用于产生塔工作所必须的蒸汽。该过程没有产生废水，并且没有对大气产生气体流出物，因为两个塔的塔顶流被回收并且用作液化气体燃料。

从甲醇至 DME 的化学反应的发生没有体积变化，因此压力没有改变由该过程产生的组分之间的比例，而是仅改变设备生产率，因为必须维持产物与催化剂的接触时间。反应器压力是作为冷却介质与塔 C 02 侧流即 DME 产物的热交换的有效性的函数进行选择的。

对于已经选择了最经济的解决办法，即使用 28℃ 的循环水冷却的实施例，因此产物必须处于 8 巴的压力下。

实施例 5

除在惰性气体(氩气)的存在下，在高达 500℃ 的温度下进行煅烧以外，根据实施例 1 的过程制备用于根据本发明的用于催化剂的分子筛。令人惊奇地发现的是，在惰性气体中的煅烧对于在更温和的条件下完全移除模板更有效。

如在图 5 中可见，根据实施例 1 得到的如此合成的分子筛样品在空气中的热分析显示，在 550℃ 之后一直至 700℃ 连续失重。根据此实施例的分子筛在惰性介质氩气中产生的热重量曲线(图 6)显示了在 550℃ 时所有的有机材料被除去。图 7 中的失重曲线的叠加更清楚地显示了这些差别。

实施例 6

在约 70% 的甲醇转化率下，研究根据实施例 1 制备的催化剂的催化剂寿命。在反应器中使用 220℃ 的起始反应温度。

使用 10 ml 的催化剂和大气压力进行持续时间测试。将终止标准设定为高纯 DME 即选择性水平为 99.9% 的生产。

在六天期间，遵照并维持所述转化率。在第 5 天和第 6 天将温度升至 240℃。实验数据呈现于图 8 中。在此温度下，选择性水平仍为 99.9% 以上。

在反应活化周期以后的催化剂的检验仅显示活化中心被低聚物封闭。

如由热分析(图 9)所指出，沉积在催化剂孔中的有机材料低和焦炭的缺

乏表明,可以在温和条件下进行催化剂再生。使用的催化剂样品在空气中的热分析显示了在 550℃以后连续失重。在氩气中,而且在湿的氩气中的热重量(TG)分析显示,失重在 550℃几乎结束。示差热重量曲线(图 9)显示,对于在氩气、惰性介质或湿氩气中的再生,在 400-540℃之间有轮廓分明的峰,而对于在空气中的再生,在 400-700℃的范围内有宽的宽峰。TG 测量是通过 20℃/分钟的升温速率进行的,因此在氩气中催化剂的再生在 23 分钟内即非常短的时间内完成。

实施例 7

根据以下给出的过程再生实施例 6 的催化剂。再生的催化剂的活性呈现于表 4 中。可以看出的是,催化剂的活性得到完全恢复。

以下列方法进行再生。在反应器中的催化剂活化周期以后,将反应器中的压力降低到直至 1-2 巴的再生状态,并且在 100 Ni / 1 催化剂小时的氮气吹扫下,将温度为 260-270℃的催化剂用氮气吹扫 1 小时。然后在 4 小时期间,在 100 h⁻¹的氮气流中将温度升至 500℃。然后在相同的空速下,用空气或空气/蒸汽混合物逐步取代氮气。将温度在 200 h⁻¹的空气/蒸汽流中维持在 500℃达 4-8 小时,然后将其在约 4 小时内,在相同的空气或空气/蒸汽流动空速中,降低至初始催化剂反应温度(175-220℃)。然后在初始催化剂反应温度下,通过两小时的 100 h⁻¹氮气吹扫再次吹扫该催化剂。最后,通过在 2-4 小时中用甲醇逐步取代氮气,直至达到该方法中的正常的甲醇供给为止,以重新开始反应。在此步骤中,温度不超过初始催化剂反应温度。

表 4：再生后的催化剂的活性

催化剂	实施例 1 批次 02-C1-4
温度℃	220
压力 大气压	9
进料甲醇 ml/h	68.7
液体反应产物 ml/h	16
组成 重量%	5.36
DME	
甲醇	48.07
水	46.57
甲醇转化率 %	77.5
气体产物组成 重量%	0.02
C1-C2 烃	
丙烯	0.01
DME	99.96
C4 +	0.01
DME 选择性%	99.96

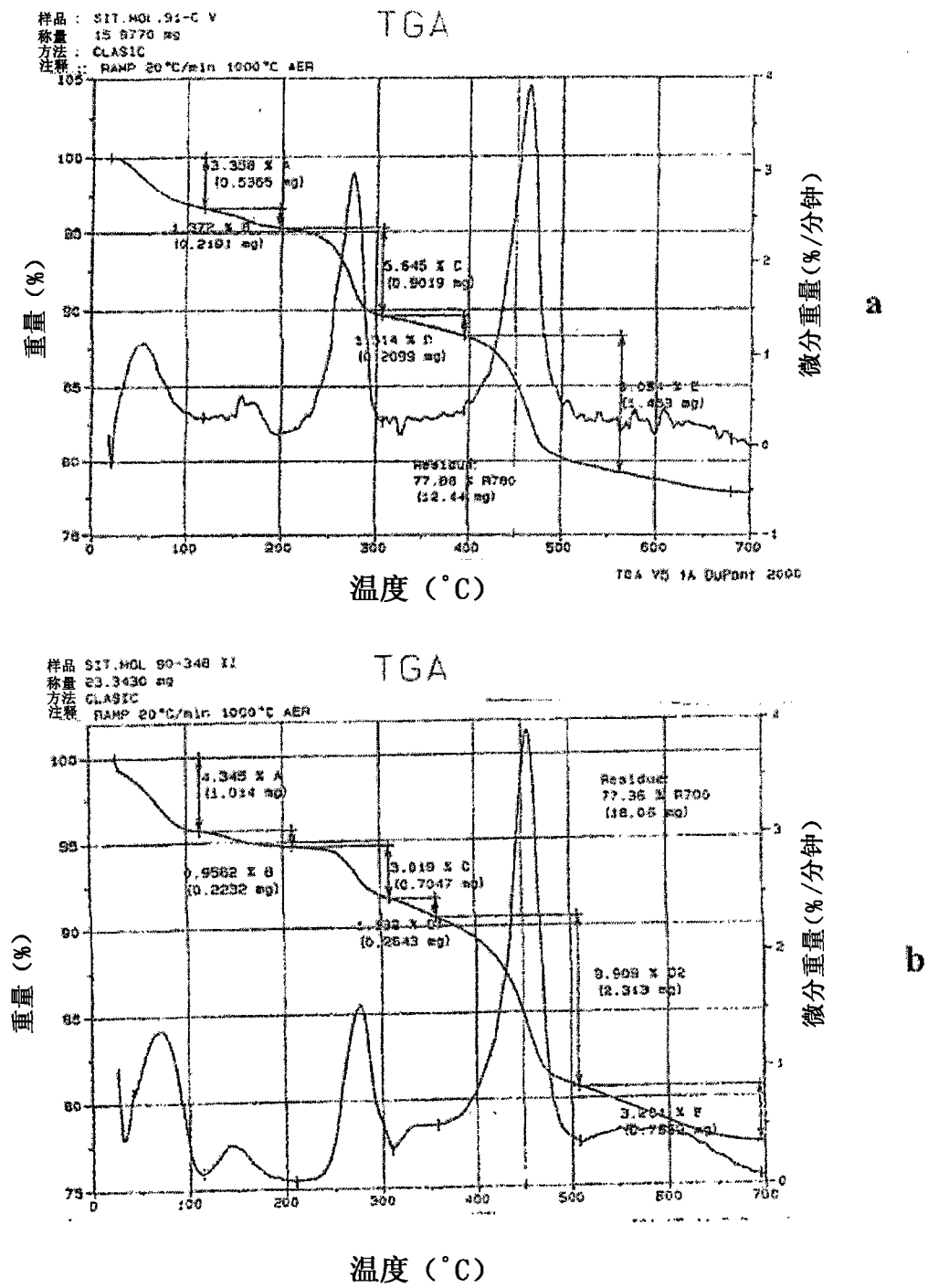


图 1

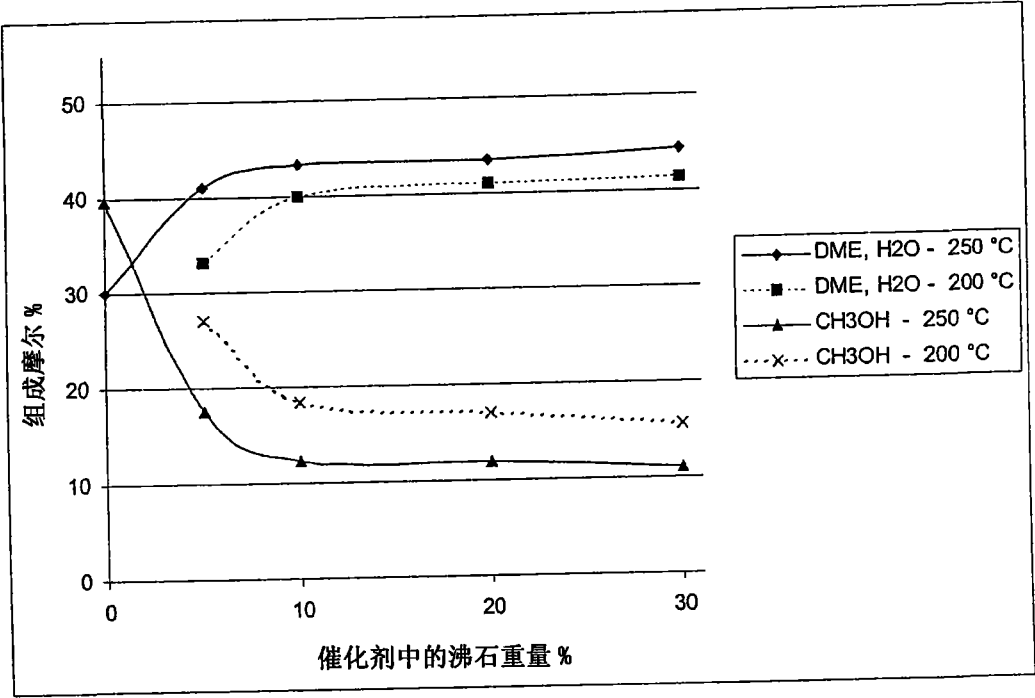


图 2

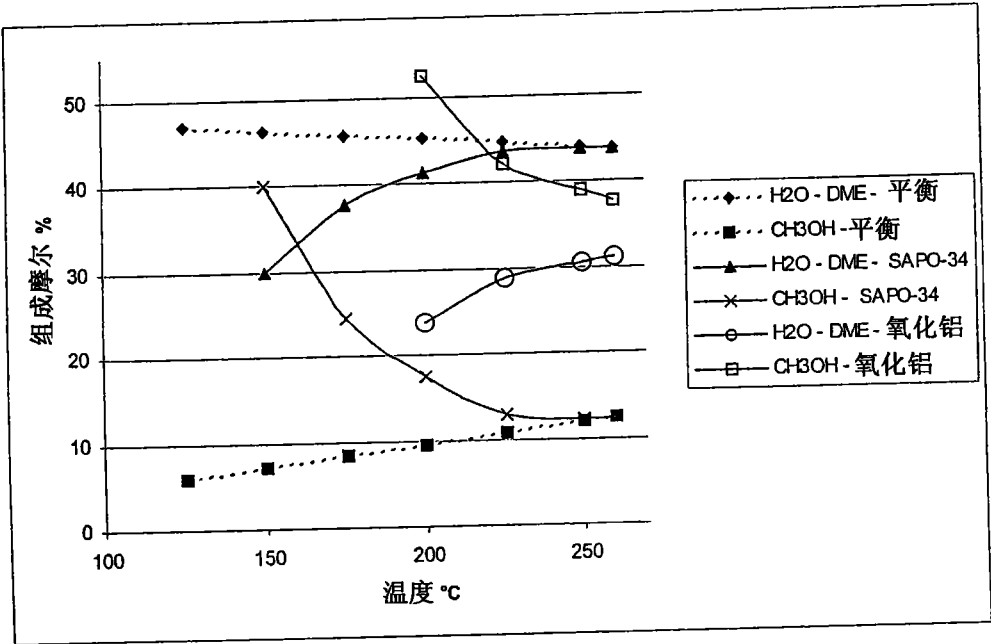
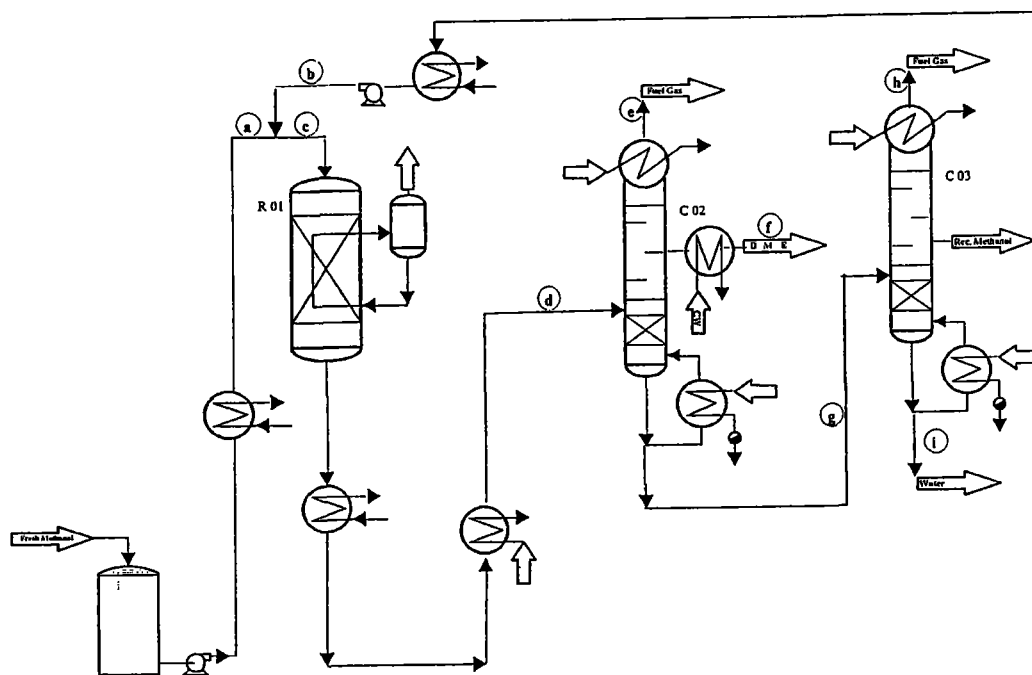


图 3



	a	b	c	d	e	f	g	h	i
量	86.2	15.8	102	102	0.1	61.5	40.4	0.1	24.5
组分(%)									
烃				0.2	0.1	10 ⁻⁴	0.1	0.1	
DME				61.5		61.5			
甲醇	86.1	13.9	100	13.9		10 ⁻³	13.9		
水	0.1	1.9	2	26.4			26.4		24.5

图 4

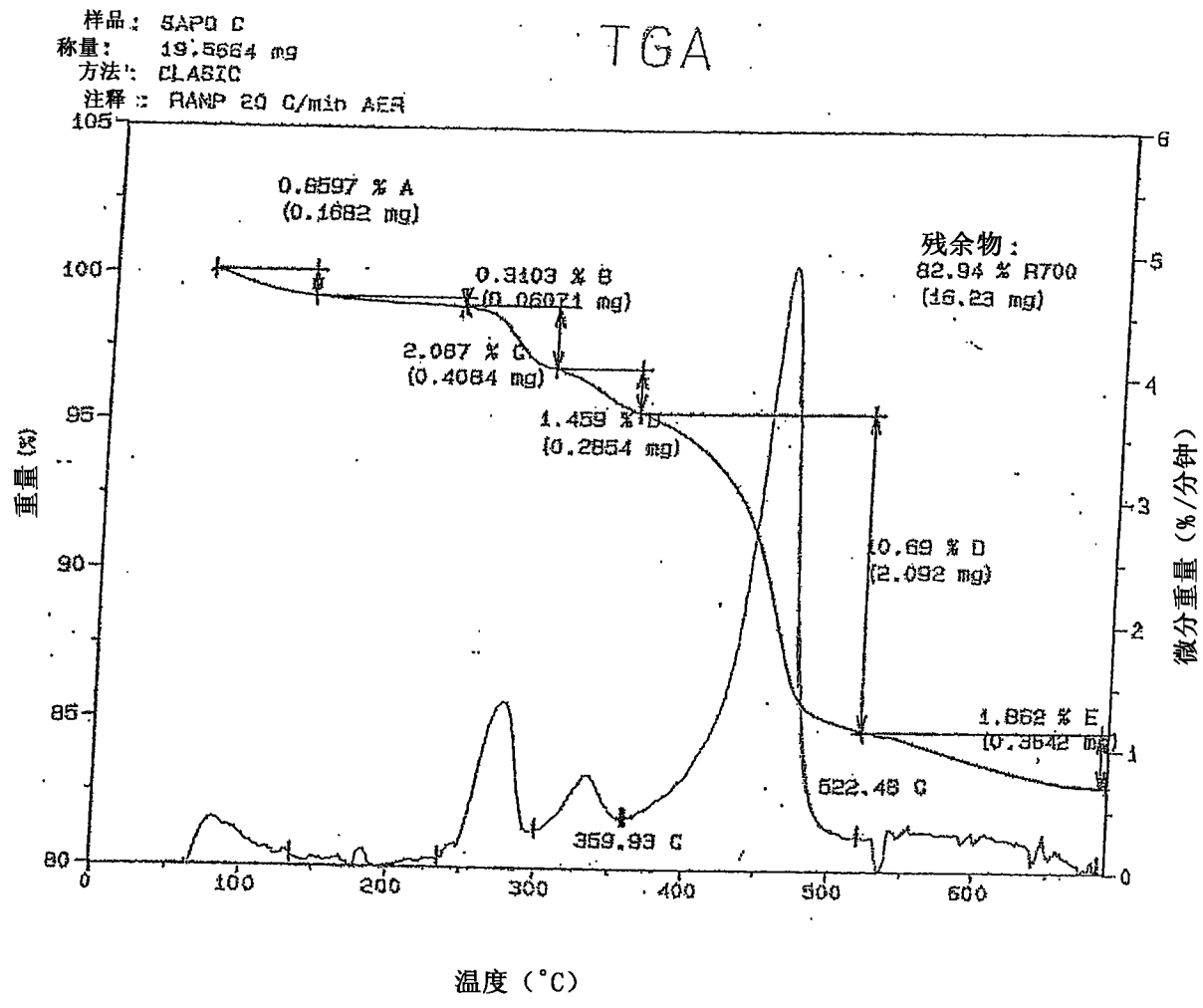


图 5

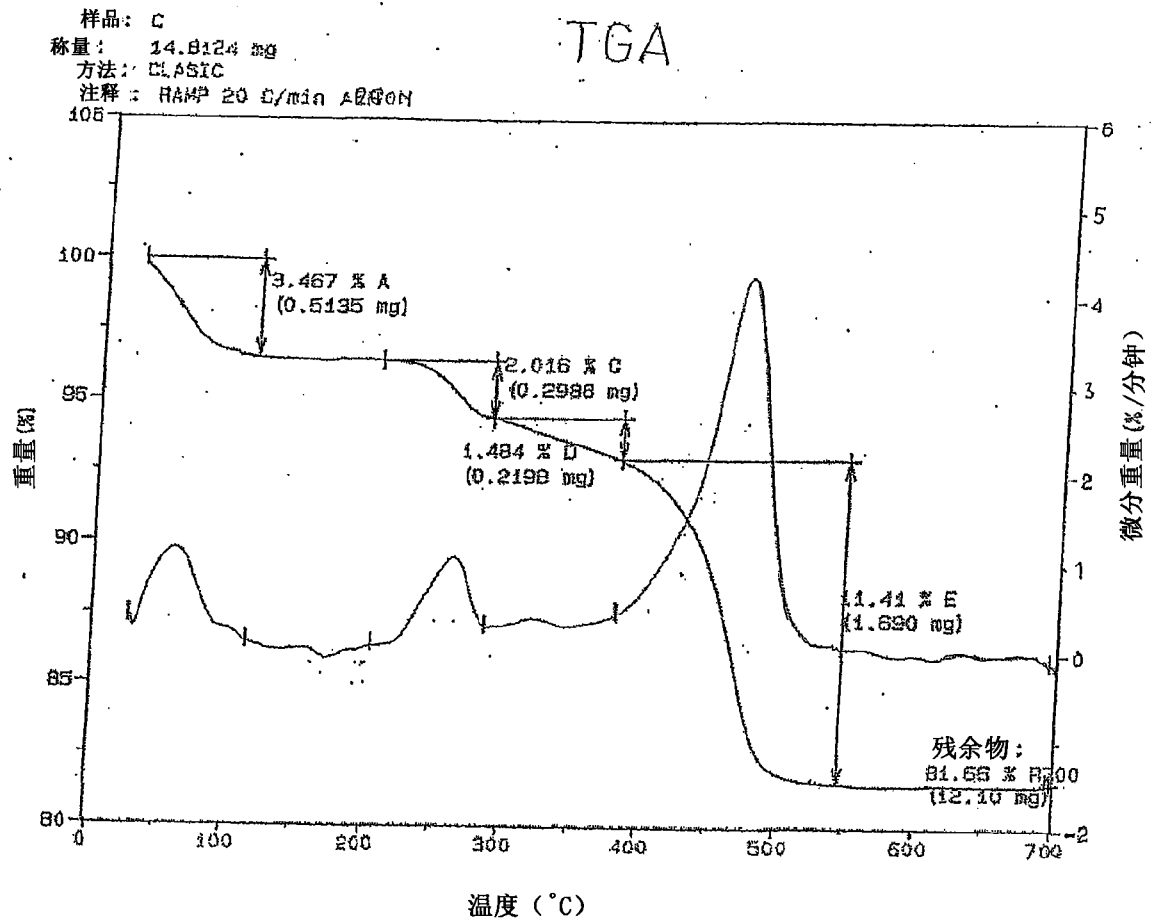


图 6

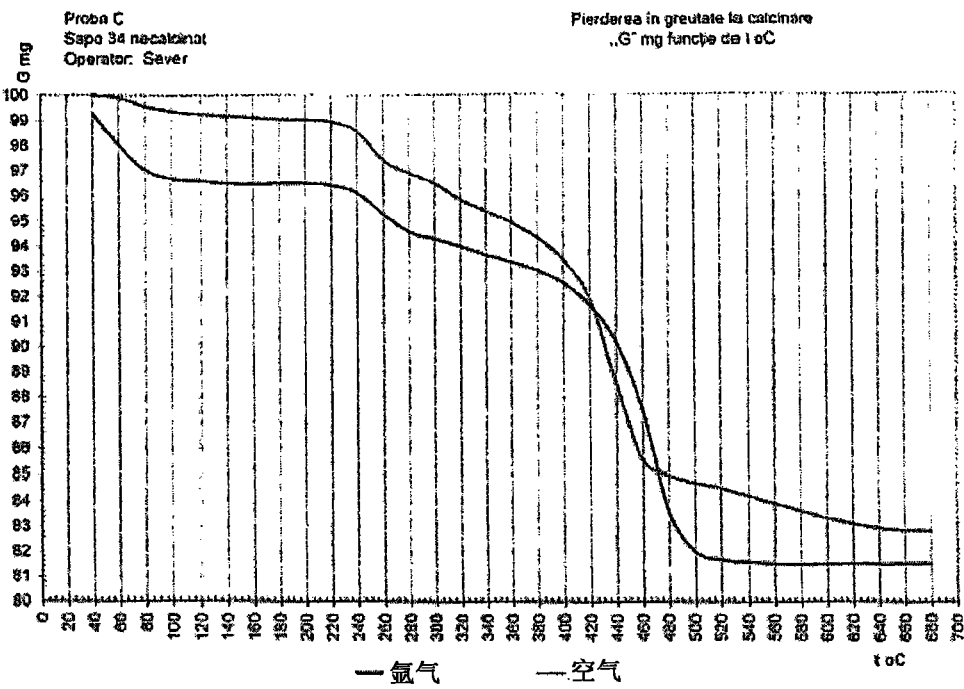


图 7

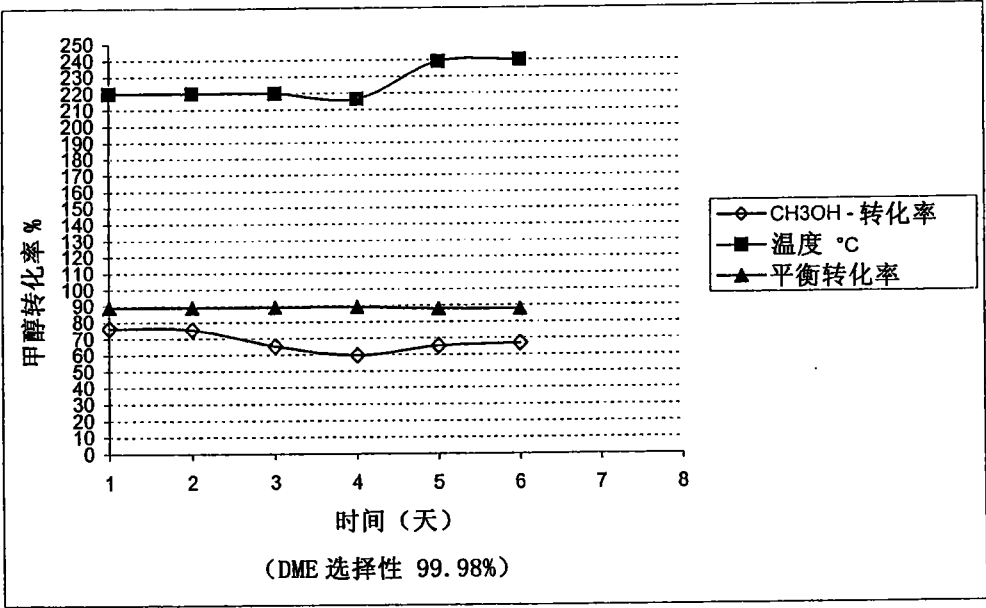


图 8

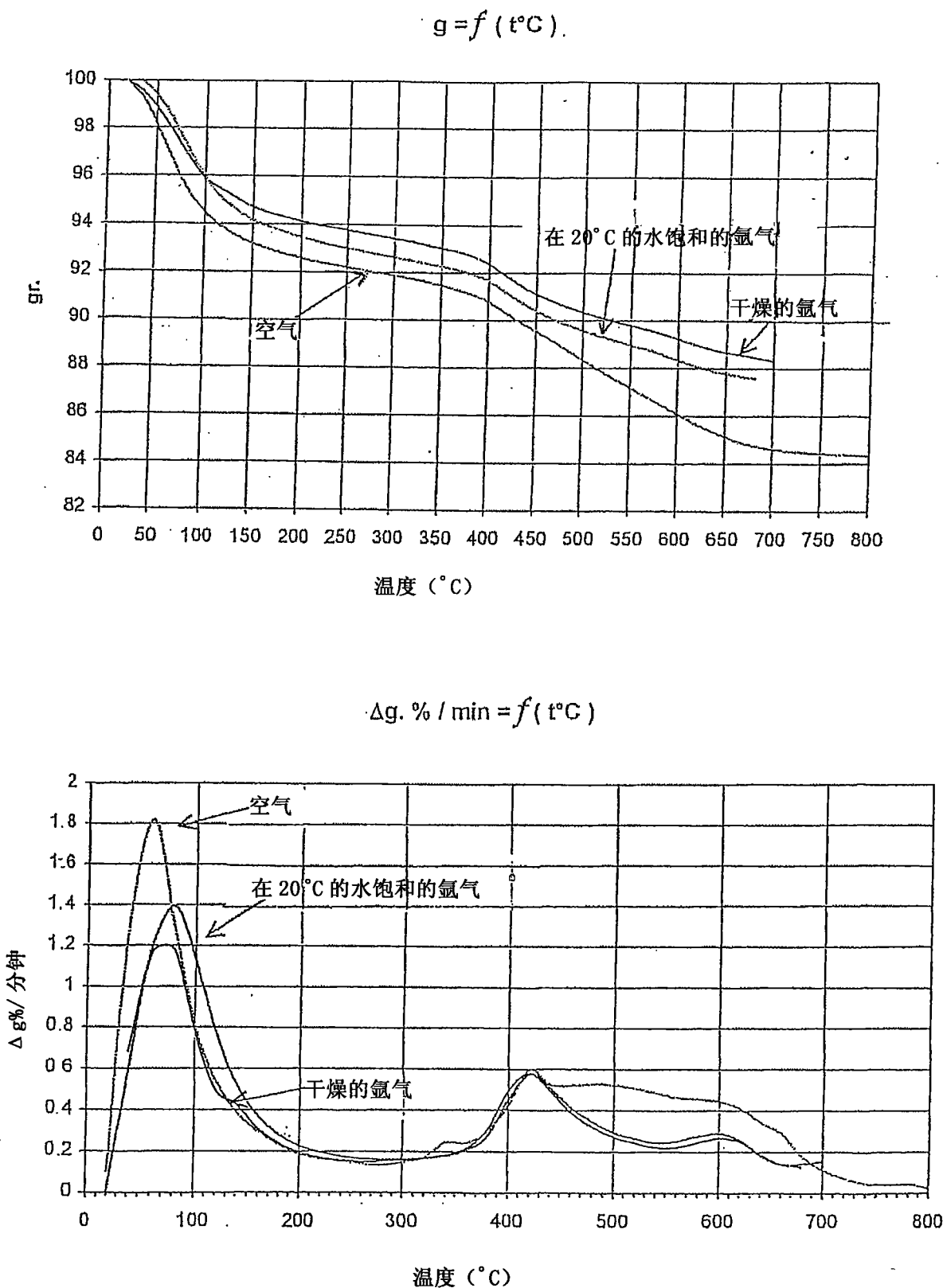


图 9